

PAT-NO: JP02000223111A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000223111 A

TITLE: ELECTROCHEMICAL ELEMENT

PUBN-DATE: August 11, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KITAHARA, NOBUYUKI	N/A
KAMIMURA, TOSHIHIKO	N/A
MISHIMA, HIROMITSU	N/A
UMAGOME, SHINJI	N/A
OSAKI, MAKOTO	N/A
HIGUCHI, HISASHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KYOCERA CORP	N/A

APPL-NO: JP11020713

APPL-DATE: January 28, 1999

INT-CL (IPC): H01M004/02, H01M004/58 , H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve various characteristics such as a rate characteristic of charge/discharge and conservativeness and provide an element that has a good cycle characteristic as a secondary battery and high energy density, by using a structure comprising needle-shaped active particles filled with solid electrolyte for at least one clearance portion of an electrode, in the element where the solid electrolyte is interposed between the pair of electrodes.

SOLUTION: A needle-shaped active particles is  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0.1 \leq x \leq 0.6$ ), is formed by thermally treating a mixture composed of lithium compound or manganese compound under oxidized atmosphere at  $550\text{--}900^\circ\text{C}$ . Preferably, major diameter (a) of particles is  $0.1 \leq a \leq 25 \mu\text{m}$ , shorter diameter (b) of particles is  $0.05 \leq b \leq 15 \mu\text{m}$ , aspect ratio ( $c=a/b$ ) is  $2 \leq c \leq 50$ . Network formation of electrode active material having

unique shape of needle-shaped crystal particles and filling of solid electrolyte around it improve probability of abutting between particles, establishment of an ion conductive path, and electronic conductivity, contributes reduction of polarization resistance, and provides large current.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-223111  
(P2000-223111A)

(43)公開日 平成12年8月11日(2000.8.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	B 5 H 0 0 3
4/58		4/58	5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平11-20713	(71)出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地
(22)出願日	平成11年1月28日(1999.1.28)	(72)発明者	北原 暢之 京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京セラ株式会社中央研究所内
		(72)発明者	上村 俊彦 京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京セラ株式会社中央研究所内
		(72)発明者	三島 洋光 京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京セラ株式会社中央研究所内

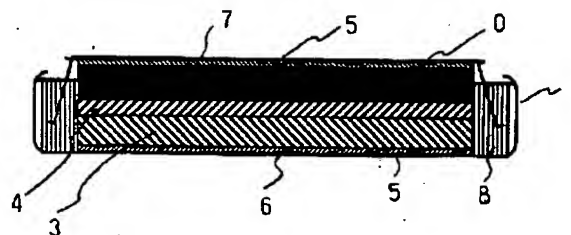
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気化学素子

(57)【要約】

【課題】 電池としての充放電のレート特性や保存性などの諸特性が向上し、特に二次電池としてサイクル特性に優れたエネルギー密度の高い電気化学素子を提供することを目的とする。

【解決手段】 一对の電極間に固体電解質を介在させて成る電気化学素子であって、上記電極の少なくとも一方に、その空隙部分に上記固体電解質を充填した針状粒子から成る構造体を用いた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一对の電極間に固体電解質を介在させて成る電気化学素子において、前記電極の少なくとも一方に、その空隙部分に前記固体電解質が充填された針状の活物質粒子から成る構造体を用いたことを特徴とする電気化学素子。

【請求項2】 前記針状の活物質粒子の粒子長径(a)が $0.1 \leq a \leq 25 \mu\text{m}$ 、粒子短径(b)が $0.05 \leq b \leq 15 \mu\text{m}$ 、アスペクト比( $c=a/b$ )が $2 \leq c \leq 50$ であることを特徴とする請求項1に記載の電気化学素子。

【請求項3】 前記針状の活物質粒子が $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (但し $0.1 \leq x \leq 0.6$ である)であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の電気化学素子。

【請求項4】 前記針状の活物質粒子がリチウム化合物またはマンガン化合物から成る混合物を酸化雰囲気下の $550 \sim 900^\circ\text{C}$ で熱処理して得られたものであることを特徴とする電気化学素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電極間に固体電解質を介在させて成る電気化学素子に関し、特にリチウムイオンを吸蔵および放出することが可能な活物質を用いた電気化学素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、各種電池の電解質としては、一般に、水系あるいは非水系の電解液が使用されていたが、近年、ビデオ撮影装置やノートパソコン、携帯電話などの携帯用情報端末機器に代表される各種電子応用機器の薄型かつ軽量小型化の要求に伴い、液状の電解質に代えて、高分子材料で構成された固体状の電解質を用いた固体電解質電池が注目されている。かかる固体電解質電池は、電解質が液状でないため、電池の発火などの安全性に関与する主要な問題点である漏液の心配がなく、腐食性も小さいという優れた特徴を有する。

【0003】しかしながら、高分子材料から成る固体電解質を例えば二次電池の電解質として用いた場合には、この高分子材料のイオン伝導性が低く、大電流を取り出すことができず、また充放電におけるレート特性やサイクル特性、保存特性などの電池性能が悪いという問題があった。

【0004】このような諸問題を解決するために、高分子材料から成る固体電解質中に金属酸化物を微量添加して、この高分子材料の重合を促進して安定化させたり、活物質の表面を改質したり、あるいは正負一对の電極のうちの一方の電極を蒸着技術などで薄膜化した活物質と固体電解質を積層し、電極と固体電解質の分極抵抗を小さくするなどの提案がなされている(特開平9-97616号公報、特開昭61-263060号公報参照)。

【0005】また、活物質の結晶構造中の一部元素を置換することにより、安定性や高容量化による充放電特性の改善が試みられているが、図2の例に示したように、結晶粒子の形状は球状粒子として成長するものであり、その他の粒子形状に関しては十分に考慮されたものではなかった(特開平5-54888号公報、特開平5-54889号公報、特開平5-28991号公報、特開平5-36412号公報参照)。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記のように、金属酸化物を微量添加して高分子材料を安定化させたり、活物質の表面を改質してイオン伝導性を付与しても、従来の液状の電解質に比べてイオン伝導度は数段低く、さらに正負一对の電極のいずれかを薄膜化した活物質と固体電解質を積層して形成した場合には、積層することで生じる界面はその接触抵抗でその内部抵抗が高くなり、得られる電流密度が十分ではなく、しかも充放電サイクルの履歴により、マクロな界面でのイオンのトラップから充放電可能な容量の短期間の低下というサイクル特性の劣化を引き起こすなどの問題があった。

【0007】つまり、電極上での充放電反応においては、二次電池の場合、電極用活物質と固体電解質のミクロな界面が充放電反応の速度を律することになり、全固体二次電池では電極用活物質と固体電解質のミクロな界面そのものが大きく接触している程、充放電の性能向上に寄与すると考えられるが、前記提案では界面におけるイオン伝導が速やかに行われないことから、製造工程における電極積層が蒸着法などの煩雑なものであるにも係わらず、得られる電流密度が小さいことなど、いずれもエネルギー密度の高い二次電池としては、実用性に欠けるという課題があった。

【0008】また、充放電の特性を改善するために、一部元素を置換したような場合であっても、球状粒子を活物質として用いた場合、各活物質粒子間には点接触となるため、粒子間でのイオン伝導の物理的な拡散の距離は短くなり、直接充放電容量に寄与しない導電助材の電導性を改善するためには、活物質粒子に対して、重量にして10%程度添加する必要がある。

【0009】本発明は、上記課題に鑑みて成されたものであり、その目的は電池としての充放電のレート特性や保存性などの諸特性が向上し、特に二次電池としてサイクル特性に優れたエネルギー密度の高い電気化学素子を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の電気化学素子は、一对の電極間に固体電解質を介在させて成る電気化学素子において、前記電極の少なくとも一方に、その空隙部分に前記固体電解質が充填された針状の活物質粒子から成る構造体を用いたことを特徴とする。

【0011】また、前記針状の活物質粒子の粒子長径

(a) が  $0.1 \leq a \leq 25 \mu\text{m}$ 、粒子短径 (b) が  $0.05 \leq b \leq 15 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 ( $c = a/b$ ) が  $2 \leq c \leq 50$  であることが望ましい。

【0012】また、前記針状の活物質粒子が  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  (但し  $0.1 \leq x \leq 0.6$  である) であることが望ましい。

【0013】さらに、前記針状の活物質粒子がリチウム化合物またはマンガン化合物から成る混合物を酸化雰囲気下  $550 \sim 900^\circ\text{C}$  で熱処理して得られたものであることが望ましい。

【0014】

【作用】固体電解質を二次電池の電解質として用いた場合、大電流を取り出せない要因は電極と固体電解質の界面の接触抵抗にあり、イオン電導性を左右する抵抗を小さくしなければならず、電子電導性を確保するために電極粒子間の接触と導電助材のネットワークの形成により、速やかな電気化学反応を起こすことが必要である。本発明の固体電気化学素子によれば、針状結晶粒子という形状の特異性による電極活物質のネットワーク形成とその周囲への固体電解質との充填により、活物質間の接触が球形粒子の場合に比べてランダムになり、粒子間接触の確率ならびにイオン伝導パスの確保および電子電導性が改善されることにより、活物質と固体電解質との接触抵抗によるイオン伝導の阻害要因としての分極抵抗の低下に寄与することが可能となる。その結果、活物質と固体電解質とのイオン伝導における阻害要因としての接触抵抗が低減され、電子電導性のネットワークの容易性から、電池自体の内部抵抗が小さくなり、固体内部におけるイオン伝導が速やかに行われ、電気化学素子としての電池から取り出せる電流は大きなものが得られる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の電気化学素子を図面に基づき詳細に説明する。図1は、本発明の電気化学素子をコイン型電池に適用した一例を示す断面図である。

【0016】図1において、1は一对の電極2、3と、固体電解質4とを含む固体電気化学素子であり、一对の電極2、3の外表面にアルミニウム箔から成る集電体5を設けて主要部を構成し、その外周を電池容器6と7が樹脂充填物8で密封されてコイン型電池が形成されている。

【0017】本発明の電気化学素子構造体電極との組み合わせとして形成される電極としては、電気化学的な酸化還元反応によりリチウムイオンを吸蔵および放出させることが可能な、マンガン (Mn)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、バナジウム (V)、ニオブ (Nb) の少なくとも一種を含む金属酸化物などが挙げられ、特に、リチウムイオンを供給および移動させることが可能な、例えば  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$  などの金属酸化物、望ましく

はマンガン (Mn)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、ニオブ (Nb) の少なくとも一種を含む金属酸化物や、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などが好適である。

【0018】しかしながら、正極負極の電極材料を形成する活物質の構成は、選択した材料の充放電電位差によって決まる電池作動電圧をどこにとるかによってきまるものであり、必ずしも正極および負極の活物質は固定されるものではなく、どの活物質の組み合わせを選択するかにより固体電解質電池の作動電圧は変化するものである。従って、負極材料としては組み合わせ次第では正極材料としてあげた候補材料を負極材料として選択することによっても電池を構成することは可能である。

【0019】固体電解質としては例えば  $\text{LiAlTi}(\text{PO})$  や  $\text{LiGeVO}$  などの結晶質固体電解質、 $30\text{LiI}-41\text{Li}_2\text{O}-29\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $40\text{Li}_2\text{O}-35\text{B}_2\text{O}_5-25\text{LiNbO}_3$  などの酸化物非晶質固体電解質、 $45\text{LiI}-37\text{Li}_2\text{S}-18\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $1\text{Li}_3\text{PO}_4-63\text{Li}_2\text{S}-36\text{SiS}_2$  などの硫化物系非晶質固体電解質などの無機固体電解質などを用いることができる。また、分子量1万から500万の範囲にあるポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなどの高分子と  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  などのリチウム塩を組み合わせた複合体なども用いることができる。

【0020】高分子固体電解質を得る方法としては、例えば、上記リチウム塩を溶剤に溶かして高分子モノマーに添加して混合液を作製し、この混合液を対象電極中へ含浸後に熱硬化させることや、同じく混合液をシート状に塗布した後に熱硬化させることにより作製する方法が挙げられる。この場合、溶剤としてはアセトニトリル、酢酸エチル、トルエンなどが用いられる。

【0021】針状の活物質および固体電解質とから成る本発明の構造体は、活物質粒子が針状粒子であることにより、活物質間のネットワークが粒子状の活物質に比較して形成しやすくなっている。この活物質は  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  によってあらわされるスピネル構造をとるものであり、サイクル特性が良好なものを得るため、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の Mn の一部を Li に置き換えたこのリチウム複合酸化物は、充放電時の Li の挿入離脱による結晶構造の変化における可逆性が優れて歪みが生じにくく、充放電サイクルにおける性能劣化が極めて少なく抑えられるものである。しかも、この充放電時の可逆性は x が 0.1 未満の場合、充放電の繰返しによる結晶構造の可逆性改善には十分でなく、特性改善は見込めない。また x が 0.6 を超える場合には、結晶構造の変化の可逆性が極端に低下することより、 $0.2 \leq x \leq 0.5$  であることが望ましい。

【0022】さらに、この針状の粒子を得るためには、リチウム化合物として  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、Mn 化合物として  $\text{MnOOH}$  を用い、酸素雰囲気下において上記物質

の所定比の混合物を450℃～900℃の範囲で熱処理することによって合成可能なものである。しかしながら熱処理温度500℃を下回る合成の条件では電気化学反応の繰り返し性能が不十分であり、結晶が良好な充放電反応の可逆性を維持し、なおかつ高容量を維持する活物質を得るためには、550℃～900℃の範囲での焼成が必要である。一方、前述の熱処理温度によって粒子長径(a)は $0.1 \leq a \leq 25.0 \mu\text{m}$ 、短径(b)が $0.05 \leq b \leq 15.0 \mu\text{m}$ 、アスペクト比( $c = a/b$ )が $1 < c \leq 50$ の針状の粒子を合成可能であるが、850℃を超える温度で合成した場合には粒成長抑制ができなくなり、長径方向に巨大な針状結晶の発生や球状粒子を生じることで本特性を損なってしまうものであり、針状活物質の充放電サイクル性能を十分に機能させるためには、焼成温度550℃～850℃の範囲で焼成することにより、均質な粒子の形状として長径(a) $0.5 \leq a \leq 15 \mu\text{m}$ 、短径(b) $0.1 \leq b \leq 5 \mu\text{m}$ 、アスペクト比( $c = a/b$ ) $2 \leq c \leq 50$ の特徴を持つものが望ましい。

【0023】なお、本発明の電気化学素子における一対の電極を構成する材料としては、既に活物質として正極側および負極側としてそれぞれ詳細に述べたように、各種金属酸化物や無定形炭素などの炭素材料などが適用可能であるが、正極負極の電極材料を形成する活物質の構成は、選択した材料の充放電電位の差によって決まる電池作動電圧をどこにとるかにによって決まるものであり、必ずしも正極および負極の活物質は固定されるものではなく、どの活物質の組み合わせを選択するかにより固体電解質電池の作動電圧は変化するものである。

【0024】従って、本材料を正極材料としてもまた負極材料としても用いることは対応する電極としては組み合わせ方次第で電気化学素子を構成することが可能である。

【0025】また、本発明における針状の粒子の構造体の空隙に液状電解液を充填することによっても、他の活物質粒子による構造体に比較した場合、同様に効果を引き出せることは自明である。

【0026】

【実施例】次に、本発明の固体電気化学素子を以下のようにして評価した。

【0027】(実施例1) 針状構造を有する活物質を以下のとおり合成した。 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を所定量秤量し、ボールミルで、30:100の割合で水を添加し、湿式粉碎を24時間行なった。その後 $\text{MnOOH}$ をモル比で $\text{Li}:\text{Mn}=4:5$ の割になるように上記粉碎溶液に添加し、さらに24時間粉碎混合した。得られた粘ちょうペーストを排出し、真空装置により加熱下で真空脱水した。脱水が起こり、粘性(流動性)がなくなった時点で一旦真空乾燥脱水を終了し、得られた固化した混合原料の塊を約5mm程度の粒径までソボロ状に解砕し

た。解砕が終了した原料を60℃で24時間真空乾燥した後、さらに大気中熱風100℃で12～24時間乾燥した。乾燥した原料を乳鉢中で粉碎し、メッシュを通過させて焼成原料とした。上記焼成原料を大気雰囲気650℃で5～50時間の焼成を行ない目的とする活物質を得た。

【0028】(比較例1)  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を所定量ボールミルにとり、30:100の割合でIPAを添加し、湿式粉碎を24時間行なった。その後 $\text{MnO}_2$ をモル比で $\text{Li}:\text{Mn}=4:5$ の割になるように上記粉碎溶液に添加し、さらに24時間粉碎混合した。得られた粘ちょうペーストを排出し、大気中で熱風100℃の乾燥を12時間行なった。乾燥した後の原料には分離も見られず均質な混合状態を確認できた。乾燥した原料を乳鉢により解砕し、メッシュを通過させて焼成原料とした。この焼成原料を大気中において650℃×20hr焼成により得られた材料を比較正極活物質とした。実施例と同様の手法でコイン型電池を作成した。

【0029】合成した各結晶を観察したところ、実施例に示した結晶粒子は、図2に示すように針状の結晶粒子であることが確認された。一方比較例に示す合成により得られた結晶粒子の形状は針状には発達しておらず、図3に示したような粒子状であった。

【0030】(比較例2)  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を所定量ボールミルにとり、30:100の割合で水を添加し、湿式粉碎を24時間行なった。その後 $\text{MnOOH}$ をモル比で $\text{Li}:\text{Mn}=4:5$ の割になるように上記粉碎溶液に添加し、さらに24時間粉碎混合した。得られた粘ちょうペーストを排出し、大気中で熱風100℃の乾燥を12～24時間行なったところ、原料は分離を起こし、表面には $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶相が析出して均質な混合状態は維持できなかった。

【0031】実施例1ならびに比較例1で得られた材料を正極活物質として以下に示した手法でコイン電池に組み立てて特性評価を行なった。正極活物質80重量%に、電子導電性を付与させる添加物としてアセチレンブラックを11重量%、テフロン系バインダーを9重量%を混合した後、この混合物に公知の有機溶媒を添加混合して正極形成用ペーストを調製した。次いで、集電板として厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を用い、このアルミニウム箔上に上記正極形成用ペーストを50 $\mu\text{m}$ の厚みで塗付した。その後、大気中熱風乾燥処理し、有機溶媒を揮散させて集電板を有する正電極を作製した。一方、負極用の活物質として90重量%の結晶性グラファイトに対してそれぞれ公知の有機バインダーを10重量%混合し、正極形成用ペーストと同様にして負極形成用ペーストを調製した。次いで、集電板として厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を用い、このアルミニウム箔上に上記負極形成用ペーストを塗布した後、乾燥処理して有機溶媒を揮散させて集電板を有する正負各電極を作製した。一

方固体電解質の出発原料として分子量数百から数千の範囲にある高分子モノマーに $\text{LiClO}_4$ あるいは $\text{LiPF}_6$ のリチウム塩を溶剤で溶解してモノマー液を調合した。前述した正負両電極を所定の寸法に切り出し、120℃で2時間の真空乾燥した後、このモノマー液を両電極および電極間に含浸の後、熱重合させることにより、ポリエチレンオキサイド高分子固体電解質を電極および電極間に充填した。得られた積層電極素子は樹脂絶縁封止を用いた図1に示す評価用のコイン型電池に組み上げ評価用試験セルとした。

【0032】かくして得られた各評価用のコイン型電池は充放電装置を用いて、1.0～3.5Vの電圧範囲において充放電特性評価を行なった。充電電流は120 $\mu\text{A}$ で3.5Vまで充電を行い、電圧が3.5Vに到達した後、充電を停止して1分間保持し、その後、2.5Vの電圧まで120 $\mu\text{A}$ の放電電流で放電し、次に再度、3.5Vまで充電し、この電圧に到達した後、充電を停止して1分間保持する充放電サイクル試験を行い、一定サイクル毎に放電電氣量を求めて二次電池としての電池性能の評価を行った。

【0033】コイン型電池における充放電サイクル試験の結果を図4に示す。比較例1の試料では、充放電におけるサイクル放電容量の劣化が40サイクルまでで60%以下になるのに比較し、本発明の請求範囲内である試料では、40回の充放電サイクルにおいても放電電氣量維持率が80%以上であり、本方法により合成した針状粒子によるネットワークの形成がサイクル性能の向上のために寄与するものである。

【0034】(実施例2)  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を所定量秤量し、実施例1と同様に30:100の割合で水を添加してボールミルで24時間の湿式粉碎した。その後 $\text{MnOOH}$ をモル比で $\text{Mn}$ に対する $\text{Li}$ 置換量 $x$ が表1の割になるように上記粉碎溶液に添加し、以下実施例1と同様にして焼成原料を作製した。各焼成原料を大気中650℃で20時間の焼成を行ない、得られた材料を正極活物質として実施例1に示したのと同様の手法でコイン電池を作製して特性評価を行なった。

【0035】

【表1】

サンプルNo.	Li置換量 $x$
①	0.1
②	0.2
③	0.3
④	0.4
⑤	0.5
⑥	0.6

【0036】結果を図5に示す。以上の結果、 $x$ が0.1および0.6の試料では、充放電におけるサイクル放電容量の劣化が10サイクルまでで50%以下になるのに比較し、本発明の請求範囲内である試料では、30回の充放電サイクルにおいても放電電氣量維持率が60%以上であり、サイクル特性に優れていることが分かる。

【0037】(実施例3) 実施例1と同様にして得られた焼成原料を表2に示した各温度で大気中で焼成した。焼成保持時間はいずれも20時間である。焼成した材料を正極活物質として実施例1と同様にしてコイン電池を作製して特性評価を行なった。

【0038】

【表2】

サンプルNo.	焼成温度 ℃
⑦	450
⑧	550
⑨	650
⑩	750
⑪	850
⑫	900

【0039】充放電サイクル特性の結果を図6に示す。粉末X線回折による構造解析では、⑦～■いずれの焼成粉末もスピネル構造をとることが確認された。さらに粒子形状の観察により、⑦～■においては針状粒子を上記方法でこれらの充放電特性を確認してみたところ、⑧～■においては、繰り返し充放電のサイクル特性を確認できたものの、⑦では2サイクル目以降の充放電反応を行なえず、電池特性を示さなくなった。また■においても2サイクル目以降電気化学反応特性が変化し、充放電特性電位の変化が確認された。この900℃での合成で得られた活物質では、初期の容量の維持率は⑧～■に比較できるものではあるものの、サイクル数を重ねるに従い劣化は加速的に進行する。その結晶粒子の観察したところ、形状は針状に発達しているものの、長径方向への巨大粒成長を起こし、アスペクト比が5.0を超えるものであり、目的であるネットワークの形成が不十分であることが確認された。従って、本発明では、焼成温度として550℃～850℃において有効な合成温度をもつものである。

【0040】

【発明の効果】以上のように、本発明の電気化学素子は、電極の少なくとも一方に、その空隙部分に上記固体電解質が充填された針状の活物質粒子から成る構造体を用いたことから、電極と固体電解質との間でのイオン伝導ならびに電子伝導を速やかに行なうことができ、電気

化学素子から取り出すことができる電気量、ならびにその繰り返しサイクル性能の向上が可能となり、産業上の利用価値が極めて高いものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の固体電解質電池をコイン型電池に適用した一実施例を示す断面図である。

【図2】本発明の電極活物質の形状を模式図の一例を示す断面図である。

【図3】本発明の比較例2で示した電極活物質の形状の一例を示す断面図である。

【図4】本発明の実施例1のサイクル特性の測定結果を

示す図である。

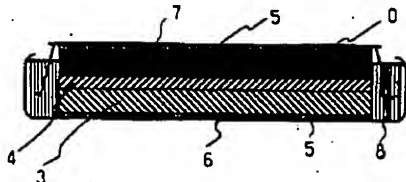
【図5】本発明の実施例2のサイクル特性の測定結果を示す図である。

【図6】本発明の実施例3のサイクル特性の測定結果を示す図である。

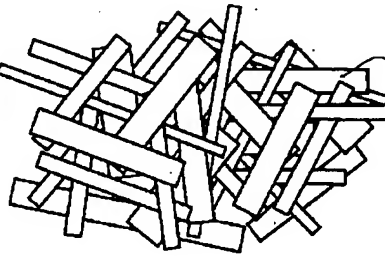
【符号の説明】

- 0……針状活物質構造体、1……固体電解質電池、  
2、3……電極、4……固体電解質、5……集電体、8……樹脂充填物、9……針状活物質粒子、10 0……球状活物質粒子

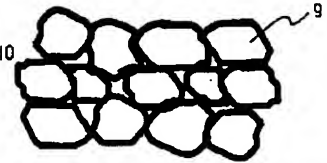
【図1】



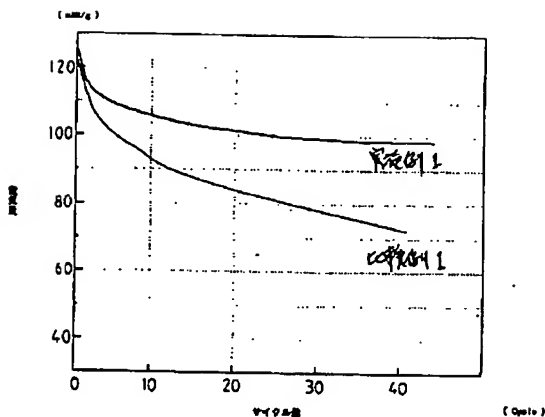
【図2】



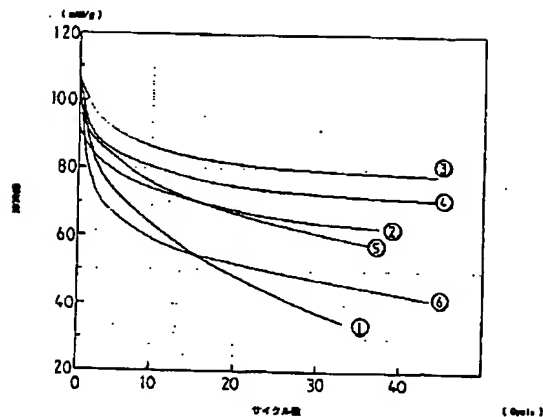
【図3】



【図4】

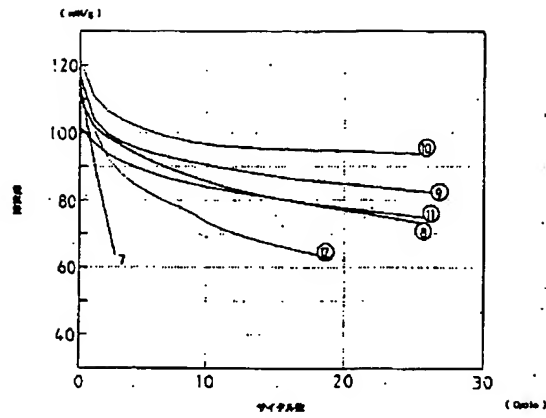


【図5】





【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 馬込 伸二  
 京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京  
 セラ株式会社中央研究所内  
 (72)発明者 大崎 誠  
 京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京  
 セラ株式会社中央研究所内  
 (72)発明者 樋口 永  
 京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京  
 セラ株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA03 AA04 BA01 BB05  
 BC00 BD00 BD01 BD02 BD03  
 5H014 AA02 BB01 BB06 CC00 CC04  
 CC07 EE10 HH00 HH01 HH06  
 HH08  
 5H029 AJ02 AJ04 AJ05 AK02 AK03  
 AL02 AL03 AM11 AM16 BJ03  
 BJ12 CJ02 HJ02 HJ05 HJ14